

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-282011

(P2009-282011A)

(43) 公開日 平成21年12月3日 (2009. 12. 3)

|                     |                  |              |         |             |
|---------------------|------------------|--------------|---------|-------------|
| (51) Int.Cl.        |                  | F I          |         | テーマコード (参考) |
| <b>GO 1 N 27/30</b> | <b>(2006.01)</b> | GO 1 N 27/30 | 3 1 1 Z |             |
| <b>GO 1 N 27/26</b> | <b>(2006.01)</b> | GO 1 N 27/26 | 3 8 1 C |             |
|                     |                  | GO 1 N 27/30 | 3 1 1 C |             |

審査請求 有 請求項の数 39 O L (全 15 頁)

|              |                              |          |                           |
|--------------|------------------------------|----------|---------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2008-319538 (P2008-319538) | (71) 出願人 | 597060645                 |
| (22) 出願日     | 平成20年12月16日 (2008. 12. 16)   |          | コリア アトミック エナジー リサーチ       |
| (31) 優先権主張番号 | 10-2008-0047496              |          | インスティテュート                 |
| (32) 優先日     | 平成20年5月22日 (2008. 5. 22)     |          | 大韓民国 タエジェオン 3 0 5 - 3 5 3 |
| (33) 優先権主張国  | 韓国 (KR)                      |          | ユースンググ ダックジンードング          |
|              |                              |          | 1 5 0                     |
|              |                              | (71) 出願人 | 506094677                 |
|              |                              |          | コリア ハイδρο アンド メクリア パ      |
|              |                              |          | ワー カンパニー リミテッド            |
|              |                              |          | 大韓民国 1 3 5 - 7 9 1 ソウル カン |
|              |                              |          | ナムグ サムスンードン 1 6 7         |
|              |                              | (74) 代理人 | 100068755                 |
|              |                              |          | 弁理士 恩田 博宣                 |
|              |                              | (74) 代理人 | 100105957                 |
|              |                              |          | 弁理士 恩田 誠                  |

最終頁に続く

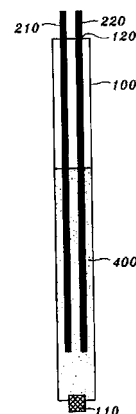
(54) 【発明の名称】 自動校正機能を有する基準電極及びそれを使用した電気化学的電位自動補正装置

## (57) 【要約】

【課題】 電気化学測定で使用される基準電極の測定正確度を長期間維持することができる機能を有する自動校正機能を有する基準電極及びそれを使用した電気化学的電位自動補正装置を提供する。

【解決手段】 一端に電解質分離膜が形成され、内部に電極電解質溶液が充填される電極外部体及び電極外部体に設置されて電極電解質溶液に浸漬するように形成されて電気的に分離した二つ以上の内部電極を含む基準電極、及び内部電極に交流電圧を印加して電極電解質溶液の電気伝導度を測定して基準電極の基準電位変化に関する補正信号を出力する基準電位校正器を含んで構成され、基準電極内部電解質の電気伝導度を測定することで、内部電解質の濃度を算出し、基準電極の電位変化を適切に補正することにより、長期間基準電極の機能を維持することができる。

【選択図】 図 2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一端に電解質分離膜が形成され、内部に電極電解質溶液が充填される電極外部体と、  
該電極外部体に設置され、前記電極電解質溶液に浸漬するように形成されて、電氣的に  
分離した二つ以上の内部電極と

を含むことを特徴とする自動校正機能を有する基準電極。

## 【請求項 2】

前記自動校正機能を有する基準電極が、前記電解質の温度を測定する温度センサーをさ  
らに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の自動校正機能を有する基準電極。

## 【請求項 3】

前記内部電極が、金属、伝導性非金属、金属塩化物、金属酸化物及び金属硫化物のうち  
の一つ以上を含む材料で形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の自動校正機能  
を有する基準電極。

## 【請求項 4】

前記内部電極が、棒、線、管、網、板、薄膜、繊維のうちの一つ以上の形態に形成され  
ていることを特徴とする請求項 1 に記載の自動校正機能を有する基準電極。

## 【請求項 5】

前記内部電極の数は、2 個以上 5 個以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の自動  
校正機能を有する基準電極。

## 【請求項 6】

前記内部電極間の距離が、0.01 mm 以上 200 mm 以下であることを特徴とする請  
求項 1 に記載の自動校正機能を有する基準電極。

## 【請求項 7】

前記電極電解質溶液の濃度が、 $10^{-6}$  mol/L (M) から飽和濃度の間の範囲であ  
ることを特徴とする請求項 1 に記載の自動校正機能を有する基準電極。

## 【請求項 8】

一端に電解質分離膜が形成され、内部に電極電解質溶液が充填される電極外部体と、該  
電極外部体に設置され、前記電極電解質溶液に浸漬するように形成される一つ以上の内部  
電極と、前記電極外部体に設置され、前記電極電解質溶液に浸漬するように形成されて、  
前記電極電解質溶液の電気伝導度を測定する一つ以上の伝導度測定セルとを含むことを特  
徴とする請求項 1 に記載の自動校正機能を有する基準電極。

## 【請求項 9】

前記自動校正機能を有する基準電極が、前記電解質の温度を測定する温度センサーをさ  
らに含むことを特徴とする請求項 8 に記載の自動校正機能を有する基準電極。

## 【請求項 10】

前記内部電極が、金属、伝導性非金属、金属塩化物、金属酸化物及び金属硫化物のうち  
の一つ以上を含む材料で形成されていることを特徴とする請求項 8 に記載の自動校正機能  
を有する基準電極。

## 【請求項 11】

前記内部電極が、棒、線、管、網、板、薄膜、繊維のうちの一つ以上の形態に形成され  
ていることを特徴とする請求項 8 に記載の自動校正機能を有する基準電極。

## 【請求項 12】

前記内部電極の数は、2 個以上 5 個以下であることを特徴とする請求項 8 に記載の自動  
校正機能を有する基準電極。

## 【請求項 13】

前記内部電極間の距離が、0.01 mm 以上 200 mm 以下であることを特徴とする請  
求項 8 に記載の自動校正機能を有する基準電極。

## 【請求項 14】

前記電極電解質溶液の濃度が、 $10^{-6}$  mol/L (M) から飽和濃度の間の範囲であ  
ることを特徴とする請求項 8 に記載の自動校正機能を有する基準電極。

10

20

30

40

50

## 【請求項 15】

一端に電解質分離膜が形成され、内部に電極電解質溶液が充填される電極外部体及び該電極外部体に設置されて前記電極電解質溶液に浸漬するように形成されて電氣的に分離した二つ以上の内部電極を含む基準電極と、前記内部電極に交流電圧を印加して前記電極電解質溶液の電気伝導度を測定して前記基準電極の基準電位変化に関する補正信号を出力する基準電位校正器とを含むことを特徴とする自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

## 【請求項 16】

前記内部電極が、金属、伝導性非金属、金属塩化物、金属酸化物及び金属硫化物のうちの一つ以上を含む材料で形成されていることを特徴とする請求項 15 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

10

## 【請求項 17】

前記金属及び伝導性非金属材料が、銀 (Ag)、水銀 (Hg)、銅 (Cu)、白金 (Pt)、金 (Au)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、ガラス質炭素、黒鉛のうちの一つ以上を含むことを特徴とする請求項 15 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

## 【請求項 18】

前記内部電極が、棒、線、管、網、板、薄膜、繊維のうちの一つ以上の形態に形成されていることを特徴とする請求項 15 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

20

## 【請求項 19】

前記内部電極の数は、2 個以上 5 個以下であることを特徴とする請求項 15 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

## 【請求項 20】

前記内部電極間の距離が、0.01 mm 以上 200 mm 以下であることを特徴とする請求項 15 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

## 【請求項 21】

前記電極電解質溶液の濃度が、 $10^{-6}$  mol/L (M) から飽和濃度の間の範囲であることを特徴とする請求項 15 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

30

## 【請求項 22】

前記電極電解質が、塩化物、硫化物、臭素化物のうちの一つ以上を含むことを特徴とする請求項 15 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

## 【請求項 23】

前記電極電解質が、塩化カリウム (KCl) 及び塩化ナトリウム (NaCl) のうちの一つ以上を含むことを特徴とする請求項 15 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

40

## 【請求項 24】

前記基準電極のセル距離係数 (電極間距離/電極面積) が、 $10^{-8} \sim 10^8 \text{ m}^{-1}$  の範囲であることを特徴とする請求項 15 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

## 【請求項 25】

一端に電解質分離膜が形成され、内部に電極電解質溶液が充填される電極外部体、該電極外部体に設置され、前記電極電解質溶液に浸漬するように形成される一つ以上の内部電極、及び前記電極外部体に設置され、前記電極電解質溶液に浸漬するように形成されて、前記電極電解質溶液の電気伝導度を測定する伝導度測定セルを含む基準電極と、前記伝導度測定セルによって測定された電気伝導度による前記基準電極の基準電位変化に関する補

50

正信号を出力する基準電位校正器とを含むことを特徴とする自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

【請求項 26】

前記内部電極が、金属、伝導性非金属、金属塩化物、金属酸化物及び金属硫化物のうちの一つ以上を含む材料で形成されていることを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

【請求項 27】

前記金属及び伝導性非金属材料が、銀 (Ag)、水銀 (Hg)、銅 (Cu)、白金 (Pt)、金 (Au)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、ガラス質炭素、黒鉛のうちの一つ以上を含むことを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

10

【請求項 28】

前記内部電極が、棒、線、管、網、板、薄膜、繊維のうちの一つ以上の形態に形成されていることを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

【請求項 29】

前記内部電極の数は、2 個以上 5 個以下であることを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

【請求項 30】

前記内部電極の間の距離が、0.01 mm 以上 200 mm 以下であることを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

20

【請求項 31】

前記電極電解質溶液の濃度が、 $10^{-6} \text{ mol/L}$  (M) から飽和濃度の間の範囲であることを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

【請求項 32】

前記電極電解質が、塩化物、硫化物、臭素化物のうちの一つ以上を含むことを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

30

【請求項 33】

前記電極電解質が、塩化カリウム (KCl) 及び塩化ナトリウム (NaCl) のうちの一つ以上を含むことを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

【請求項 34】

前記基準電極のセル距離係数 (電極間距離 / 電極面積) が、 $10^{-8} \sim 10^8 \text{ m}^{-1}$  の範囲であることを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

【請求項 35】

前記電気伝導度の測定に使用する電流が、直流方式の場合、 $10^{-1} \text{ A cm}^{-2}$  以下の範囲であることを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

40

【請求項 36】

前記電気伝導度の測定に使用する測定周波数が、交流方式の場合、0.1 Hz 以上 1000 kHz 以下の範囲であることを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

【請求項 37】

前記電気伝導度の測定に使用する測定周波数が、交流方式の場合、0.1 Hz 以上 1000 kHz 以下の範囲であることを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基

50

準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

【請求項 38】

前記電気伝導度の測定に使用する測定周波数は、交流方式の場合、0.1 Hz 以上 10 KHz 以下の範囲であることを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

【請求項 39】

前記自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置は、前記電解質の温度を測定する温度センサーをさらに含むことを特徴とする請求項 25 に記載の自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、基準電極及びそれを使用した電気化学的電位自動補正装置に関するもので、特に化学及び電気化学的反応を測定するのに使用される自動校正機能を有する基準電極及びそれを使用した電気化学的電位自動補正装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

水溶液、有機溶液、及び高温溶融塩などの液体状態の媒質から発生する化学及び電気化学的反応を測定して調節するために、19 世紀末から電気化学的方法を今まで広く使用してきた。特に、20 世紀末からリチウム二次電池、燃料電池、及び太陽電池の分野の研究開発が広がり、電気化学的方法の需要が急速に高まっている。

20

【0003】

電気化学的方法において作業電極の電位を正確に測定して調節するためには、基準電極の使用が必須である。一般的に基準電極は、酸化還元反応が狭い電位領域で明確に現われる反応を使用して製作される。

【0004】

今まで、基準電極に使用された代表的な電極反応には、下記のような反応がある (Bard, A. J. & L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, 2nd Edition, 2000)。

30

【0005】

$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$  (Pt); Standard hydrogen electrode (SHE) ( $E = 0.000V$ )

$AgCl + e^{-} \rightarrow Ag + Cl^{-}$ ; Silver-Silver Chloride Electrode ( $E = 0.225V$  saturated)

$Hg_2^{2+} + 2e^{-} \rightarrow 2Hg$ ,  $Hg_2^{2+} + 2Cl^{-} \rightarrow Hg_2Cl_2$ ; Saturated calomel electrode (SCE) ( $E = +0.242V$  saturated)

$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ ; Copper-Copper (II) sulfate electrode ( $E = -0.318V$ )

40

【0006】

以上の電極反応において、最初の電極反応である水素イオンと水素ガスとの反応は、基準になる反応 ( $E = 0.0V$ ) であるが、水素ガスを扱わなければならないので、実際はほとんど使用されない。

【0007】

図 1 は、従来から使用されている一般的な基準電極の構造を示す断面図である。図 1 を参照すると、従来の基準電極では、電解質分離膜 11 が一端に形成された電極外部体に、一つの内部電極 20 が形成され、電極外部体内には、内部電極 20 の一部を浸漬させるように電解質 30 が充填されている。

50

## 【0008】

一般的に研究や産業分野で最も多く使用される基準電極では、内部電極20が銀／塩化銀電極やカロメル電極である。この電極反応では、電極内部電解質30内の塩素イオンの活動度が一定であることを使用するため、測定する間、電極内部の塩素イオン( $\text{Cl}^-$ )の濃度を一定に維持しなければならない。

## 【0009】

特許文献1では、形状記憶合金薄膜を使用し、ナノ流量制御用マイクロバルブを電極システムに設置して、 $\text{KCl}$  ( $\text{Cl}^-$ ) 消耗を最小化した。また、特許文献2と特許文献3などでは、高分子物質を使用し、電極内部溶液である $\text{KCl}$ の漏出を抑制して、電極耐久性を向上させた。特許文献4でも、高分子電解質を構成し、 $\text{KCl}$ の濃度を一定に維持させて、高温高压水溶液環境で使用できるように電極システムを構成した。

10

## 【0010】

特許文献5では、基準電極内部に透過膜を使用してジャンクションを作製することにより電極汚染を防止し、ジャンクション内外部に電極を設置して内外部電極間の相対的な電圧変化を測定することにより、基準電極内部電解質の汚染を感知する装置を考案した。

## 【0011】

また、特許文献6、特許文献7、特許文献8と特許文献9、特許文献10では、基準電極を半導体分野に適用できるように薄膜処理技術を組み合わせた電極小型化に対する技術を開発した。

## 【0012】

このように、今まで基準電極分野の技術的向上においては、電極内部溶液の漏出を抑制するために新しい材料を電極製造に応用したり、電極が使用される環境に適合するように改良、及び電極小型化したりするために、技術開発が進められてきた。しかし、基準電極の電極反応に直接的に影響を及ぼす電解質の濃度を感知して基準電極の電位を補正する方法に対しては、いかなる試みもなされていない。

20

【特許文献1】大韓民国特許第10-0477448号

【特許文献2】大韓民国特許第10-0329393号

【特許文献3】大韓民国特許第10-0483628号

【特許文献4】大韓民国特許第10-0612270号

【特許文献5】米国特許第4,822,456号

30

【特許文献6】国際公開第WO89/07758号

【特許文献7】国際特許出願第PCT/US89/00628号

【特許文献8】大韓民国特許第10-0152426号

【特許文献9】大韓民国特許第10-0411715号

【特許文献10】大韓民国特許第10-0439645号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0013】

本発明の目的は、上述した従来技術の問題点を解決するために案出されたもので、基準電極使用中に発生する電極内部溶液濃度変化を電気伝導度測定機を使用して連続的に感知して、基準電極の正確度を長期間維持させる機能を提供する自動校正機能を有する基準電極、及びそれを使用した電気化学的電位自動補正装置を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

## 【0014】

上述した課題を解決するため、本発明の第1特徴による自動校正機能を有する基準電極は、一端に電解質分離膜が形成され、内部に電極電解質溶液が充填される電極外部体、電極外部体に設置されて電極電解質溶液に浸漬するように形成され、電氣的に分離した二つ以上の内部電極を含む。

## 【0015】

また、上述した課題を解決するため、本発明の第2特徴による自動校正機能を有する基

50

準電極は、一端に電解質分離膜が形成され、内部に電極電解質溶液が充填される電極外部体、電極外部体に設置されて前記電極電解質溶液に浸漬するように形成される一つ以上の内部電極、電極外部体に設置されて電極電解質溶液に浸漬するように形成されて、電極電解質溶液の電気伝導度を測定する一つ以上の伝導度測定セルを含む。

【0016】

また、上述した課題を解決するため、本発明の第1特徴による自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置が提供される。その装置は、一端に電解質分離膜が形成されて、内部に電極電解質溶液が充填される電極外部体及び該電極外部体に設置されて電極電解質溶液に浸漬するように形成されて電氣的に分離した二つ以上の内部電極を含む基準電極、及び内部電極に交流電圧を印加して電極電解質溶液の電気伝導度を測定して、基準電極の基準電位変化に関する補正信号を出力する基準電位校正器を含む。

10

【0017】

また、上述した課題を解決するため、本発明の第2特徴による自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置が提供される。その装置は、一端に電解質分離膜が形成されて、内部に電極電解質溶液が充填される電極外部体と、電極外部体に設置されて電極電解質溶液に浸漬するように形成される一つ以上の内部電極、及び電極外部体に設置されて電極電解質溶液に浸漬するように形成されて、電極電解質溶液の電気伝導度を測定する伝導度測定セルを含む基準電極及び伝導度測定セルによって測定された電気伝導度による基準電極の基準電位変化に関する補正信号を出力する基準電位校正器とを含む。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明による自動校正機能を有する基準電極及びそれを使用した電気化学的電位自動補正装置は、基準電極内部電解質の電気伝導度を測定することで、塩素イオンなどの内部電解質の濃度を算出することができ、長期間試験環境に露出して電極内部の電解質溶液の濃度が変化しても、基準電極の電位変化を適切に補正することができ、これを通じて、長期間基準電極の機能を維持することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、添付図面を参照して本発明の具体的な内容及び実施例を説明する。

30

【0020】

図2は、本発明による自動校正機能を有する基準電極の第1実施例を示す。

【0021】

図2を参照すると、本発明による自動校正機能を有する基準電極の第1実施例は、電極外部体100、電極外部体100に設置される二つ以上の内部電極210、220、及び電極外部体100内に充填される電極電解質溶液400を含む。

【0022】

図2には、内部電極が2個の場合が示されている。

【0023】

電極外部体100の末端には、電解質分離膜110が形成されている。電解質分離膜110は、電極電解質溶液400と基準電極外部の溶液とが混じることを防止する。

40

【0024】

電極外部体100の反対側の末端には、内部電極を挿入して固定する固定部120が形成されている。

【0025】

固定部120は、二つの内部電極をそれらが互いに所定間隔で離隔されるように固定する。

【0026】

内部電極の数は、2個以上にすることができる。

【0027】

50

2 個以上の内部電極は、電極電解質溶液 400 が充填されていない場合、それぞれ電氣的に分離するように形成されている。

【0028】

内部電極 210、220 は、金属、伝導性非金属、金属塩化物、金属酸化物及び金属硫化物のうちの一つ以上を含む材料で形成される。

【0029】

ここで、金属及び伝導性非金属材料は、銀 (Ag)、水銀 (Hg)、銅 (Cu)、白金 (Pt)、金 (Au)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、ガラス質炭素、黒鉛のうちの一つ以上を含む。

【0030】

内部電極は、銀 (Ag)、水銀 (Hg)、銅 (Cu)、白金 (Pt)、金 (Au)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ガラス質炭素のうちの一つ以上を含む材料で構成することが好ましく、銀 (Ag)、水銀 (Hg)、白金 (Pt) のうちの一つ以上を含む金属材料で構成することが、より好ましい。

【0031】

内部電極は、棒、線、管、網、板、薄膜、繊維のうちの一つ以上の形態を含む構造を有する。内部電極は、棒、線、管、薄膜のうち一つ以上の形態を含む構造に形成することが好ましい。

【0032】

電氣的に分離した 2 個以上の内部電極間の間隔は、0.01 mm 以上 200 mm 以下の範囲であり、0.1 mm 以上 50 mm 以下が好ましく、0.2 mm 以上～10 mm 以下であることがさらに好ましい。

【0033】

上記の好ましい数値を逸脱するほど、基準電極の大きさが測定および使用に適合せず、測定誤差が多く発生して、基準電極の小型化が難しくなる。

【0034】

また、内部電極間の間隔が小さ過ぎると、内部電極が互いに連結して電氣的に短絡する可能性が高くなる。また、内部電極間の間隔が大き過ぎると、予期しない他の反応による電圧降下が発生して、伝導度測定に誤差が発生する可能性が高くなる。

【0035】

電極電解質溶液 400 は、基準電極の電極反応を発生させる媒質である。電極電解質溶液 400 の濃度は、 $10^{-6} \text{ mol/L (M)}$  から飽和濃度までの範囲であり、好ましくは、 $10^{-5} \text{ mol/L (M)}$  から飽和濃度までの範囲であり、より好ましくは、 $10^{-4} \text{ mol/L (M)}$  ～ $1 \text{ mol/L (M)}$  の範囲である。

【0036】

上記の好ましい数値から逸脱するほど、伝導度測定誤差が大きくなるため、電気伝導度から電解質 (例えば、KCl) の濃度を算出する正確さが低下する。詳しくは、電位値 (電圧値) は電解質の濃度の代数 (log) 値に比例するため、濃度が低過ぎると誤差発生の可能性が高くなり、濃度が高すぎると測定環境との濃度差が大きくなり、拡散による電解質濃度の低下が顕著になる。

【0037】

電極電解質は、塩化物、硫化物、臭素化物のうちの一つ以上を含み、好ましくは、塩化カリウム (KCl) と塩化ナトリウム (NaCl) のうちの一つ以上を含む。

【0038】

内部電極を含む基準電極のセル距離係数 (電極間距離/電極面積) は、 $10^{-8} \sim 10^8 \text{ m}^{-1}$  の範囲を有し、好ましくは、 $10^{-6} \sim 10^6 \text{ m}^{-1}$  の範囲を有する。

【0039】

基準電極は、電極電解質溶液 400 の温度を測定する温度センサー (図 6 に示す T) をさらに含むことができる。電極電解質溶液の温度は、基準電極が配置される溶液の温度と実質的に等しいため、温度センサーを基準電極の外部に別に具備することもできる。

10

20

30

40

50

## 【0040】

前記のように構成される自動校正機能を有する基準電極は、二つの内部電極210、220に電圧を印加し、電極電解質溶液400の電気伝導度を測定して、測定された電気伝導度と電極電解質溶液の温度とが分かれば、基準電極の基準電位変化がどのくらい発生したのかを計算することができる。計算された値を使用すれば、より正確な基準電極と指示電極との間の電位が測定可能である。より詳細な説明は後述する。

## 【0041】

図3は、本発明による自動校正機能を有する基準電極の第2実施例を示す。

## 【0042】

図3を参照すると、本発明による自動校正機能を有する基準電極の第2実施例は、電極外部体100、電極外部体100に設置される一つ以上の内部電極200、電極外部体100内に充填される電極電解質溶液400、及び電極電解質溶液の電気伝導度を測定する伝導度測定セル300を含む。

## 【0043】

電極外部体100、内部電極200、及び電極電解質溶液400に関しては、第1実施例と実質的に同じであるため、その説明を省略する。

## 【0044】

伝導度測定セル300は、電極外部体100に設置されて電極電解質溶液400に浸漬するように形成されている。

## 【0045】

伝導度測定セル300は、一例として4個の電極を有した4プローブ伝導度セルで構成することができ、電極電解質溶液400の電気伝導度を直流測定方法で測定することができる。

## 【0046】

図4～図6は、本発明による自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置の第1実施例を示す。

## 【0047】

まず、基本理論を詳しくみると、一般研究及び産業分野では、通常、基準電極は、銀／塩化銀電極やカロメル（Calomel）電極である。このような基準電極は、電極内部電解質であるKClの濃度により基準電位が変化する。銀／塩化銀電極反応を例にしてみると、以下の反応式とネルンストの式とで確認できるように、銀／塩化銀基準電極は、電極内部電解質の塩素イオンの有効濃度である化学活動度（ $a_{Cl^-}$ ）によって決定される。

## 【0048】

[数1]

$$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-; E^\circ = 0.222 V_{SHE}$$

$$E_{Ag/AgCl} = E^\circ_{Ag/AgCl} - 0.059 \log(a_{Cl^-})$$

## 【0049】

ここで、Eは塩素イオンの影響を考慮した基準電極の基準電位であり、 $E^\circ$ は基準電極の標準電位である。

## 【0050】

これと共に、常温で電極内部電解質に使用される塩化カリウム（KCl）の電気伝導度は、図7に示すように、塩化カリウムの濃度と比例関係を有する。また、図8は、温度が変化しても同一温度条件ではこの比例関係が維持されることを示している。

## 【0051】

したがって、基準電極の内部電解質の温度と電気伝導度とが分かれば、電極内部電解質の濃度を容易に算出することができ、さらに基準電極が示す電位基準を予測することができる。

## 【0052】

基準電極と係わる事項は、前に説明した図1の基準電極の第1実施例と実質的に同じであるため、その説明を省略する。

10

20

30

40

50

## 【0053】

基準電極は、電気化学測定のために電圧を測定したり印加したりするときの基準になる電極を指し、指示電極は、センサーとしての機能する電極を指す。例えば、PHを測定する場合、PH電極が指示電極であり、イオンを感知する場合、イオン感知電極が指示電極である。

## 【0054】

一般的に指示電極600での電圧が1Vであると測定される場合、基準電極(0V)対比1Vという意味である。したがって、測定対象によって指示電極600は変わるが、基準電極は変わらない。

## 【0055】

図4～図6では、点線(EC)で表示された部分が、本発明による自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置である。

## 【0056】

図4～図6は、指示電極600及び定電位／電流測定機700と連結された様子を示す。

## 【0057】

図4～図6を参照すると、本発明による自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置の第1実施例は、一端に電解質分離膜が形成され、内部に電極電解質溶液400が充填される電極外部体100及び電極外部体100に設置されて電極電解質溶液に浸漬するように形成され、電気的に分離した二つ以上の内部電極を含む基準電極と、内部電極に交流電圧を印加し、電極電解質溶液の電気伝導度を測定して、基準電極の基準電位変化に関する補正信号を出力する基準電位校正器500とを含む。

## 【0058】

基準電位校正器500は、二つの内部電極に電圧を印加して電極電解質溶液の電気伝導度を測定し、電極電解質の濃度を算出することによって、基準電位を補正する補正值に対する情報信号を送出する。

## 【0059】

ここで、基準電位校正器500は、単純に電気伝導度のみを測定して、それに対する情報を送出することにより、定電位／電流測定機700で電極電解質の濃度を算出して、それによって基準電位を補正するように構成することもできる。

## 【0060】

また、基準電位校正器500は、交流測定方式または直流測定方式で電極電解質の電気伝導度を測定することができる。

## 【0061】

交流測定方式の場合、電気伝導度の測定に使用する測定周波数は、一例として0.1Hz以上1000kHz以下の範囲であり、好ましくは、0.1Hz以上100kHz以下の範囲で、より好ましくは、0.1Hz以上10kHz以下の範囲である。

## 【0062】

伝導度測定時の交流周波数が上記の範囲を逸脱するほど、電気伝導度測定に大きな誤差が発生して、基準電極の正確な補正が難しくなる。測定周波数が高すぎると、電極／電解質界面のキャパシタ成分が伝導度測定値に反映される。また、測定周波数が低すぎると、電極表面に生成された被膜の抵抗が影響して、電解質伝導度測定値に誤差を与える。

## 【0063】

直流測定方式の場合、電流は $10^{-1} \text{ A cm}^{-2}$ 以下であることが好ましい。

## 【0064】

上記の数値から逸脱すると、電気伝導度測定セルの大きさと測定システムのパワー容量とが大きくなり、システムが最適化されず、正確な伝導度測定が困難になる。

## 【0065】

ここで、より正確な計算のために電極電解質の温度が必要な場合、図6に示すように、電極電解質の温度を測定する温度センサー(T)を基準電極内にさらに具備することがで

10

20

30

40

50

きる。

【0066】

図4は、基準電極校正時のリレー連結状態である。

【0067】

基準電極の電位を補正しようとする場合、スイッチS1はOFFにし、スイッチS2はONにして、基準電位校正器500が基準電極の内部電極を使用して電極電解質溶液400の電気伝導度を測定するようにし、測定された電気伝導度または電気伝導度を考慮した補正信号を外部装置である定電位／電流測定機700に送る。

【0068】

図5は、電気化学装置で測定時のリレー連結状態である。

10

【0069】

基準電極を校正しない場合、すなわち一般的に電気化学装置、ここでは一例として定電位／電流測定機700で測定する場合、スイッチS1はONにし、スイッチS2はOFFにする。

【0070】

基準電極の内部電極の一つと指示電極600とが、定電位／電流測定機700に連結されて、一般的な動作が成立する。

【0071】

したがって、図5に示すように一般的な測定が成立する前または後に、図4に示すような連結を行い、基準電極内部の電解質溶液の濃度変化がどの程度なのかを把握し、把握された濃度変化程度に該当する値を考慮して、最終的な電位／電流値を把握する。

20

【0072】

本発明による自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置の第2実施例は、一端に電解質分離膜が形成され、内部に電極電解質溶液が充填される電極外部体、電極外部体に設置され、電極電解質溶液に浸漬するように形成される一つ以上の内部電極、及び電極外部体に設置され、電極電解質溶液に浸漬するように形成されて、電極電解質溶液の電気伝導度を測定する伝導度測定セルを含む基準電極と、前記伝導度測定セルによって測定された電気伝導度による基準電極の基準電位変化に関する補正信号を出力する基準電位校正器とを含む。

【0073】

30

すなわち、本発明による自動校正機能を有する基準電極を使用した電気化学的電位自動補正装置の第2実施例は、基準電極に図3に示す形態の基準電極を使用する構成で、第1実施例とは異なる。第2実施例の残りの構成は、第1実施例と実質的に同じであるため、その説明を省略する。

【0074】

図7は、常温でのKCl濃度による電気伝導度の変化を示すグラフであり、図8は、種々の温度でのKCl濃度による電気伝導度変化を示すグラフである。

【0075】

本発明を電極電解質に塩化カリウム（KCl）を使用した場合を例に詳しく説明すると、下記のようなになる。

40

【0076】

基準電極内部電解質に多く使用される塩化カリウム（KCl）が蒸留水に希薄された場合の伝導度変化が図7に示されている。熱交換機冷却水に長期間使用される基準電極の内部電解質に0.1mol/L（M）のKClを使用した場合、内部の電極電解質の濃度が減少しても、本発明による基準電極及び電気化学的電位自動補正装置を使用すれば、伝導度測定で濃度変化を予測することができるため、基準電極の電位変化を感知することができる。

【0077】

すなわち、測定された電気伝導度は、KCl濃度と比例関係を有するようになる。ここでは、一般的に電気伝導度測定のため、交流電圧を印加する。

50

## 【0078】

電気伝導度が分かれば、KCl濃度を決定することができ（KCl濃度  $a_{Cl}$ ）、数式1を使用すれば、正確な基準電極の基準電位である  $E_{Ag/AgCl}$  が分かる。

## 【0079】

以上のように、本発明による自動校正機能を有する基準電極及びそれを使用した電気化学的電位自動補正装置を、例示した図面を参照して説明してきたが、本明細書に開示された実施例と図面によって本発明は限定されず、技術思想を保護する範囲内で応用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0080】

10

【図1】従来から使用されている一般的な基準電極の構造を示す断面図。

【図2】本発明による自動校正機能を有する基準電極の第1実施例を示す図。

【図3】本発明による自動校正機能を有する基準電極の第2実施例を示す図。

【図4】本発明による電気化学的電位自動補正装置が指示電極及び電気化学測定装置に連結された実施例を示す図。

【図5】本発明による電気化学的電位自動補正装置が指示電極及び電気化学測定装置に連結された実施例を示す図。

【図6】本発明による電気化学的電位自動補正装置が指示電極及び電気化学測定装置に連結された実施例を示す図。

【図7】常温でのKCl濃度による電気伝導度の変化を示すグラフ。

20

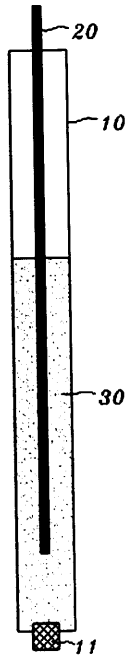
【図8】種々の温度変化でのKCl濃度による電気伝導度の変化を示すグラフ。

## 【符号の説明】

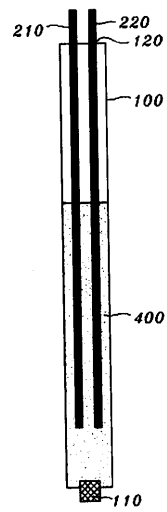
## 【0081】

100…電極外部体、110…電解質分離膜、200、210、220…内部電極、300…伝導度測定セル、400…電極電解質溶液、500…基準電位校正器、600…指示電極、700…電気化学測定装置。

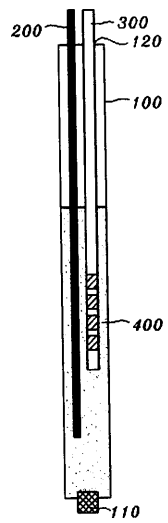
【図 1】



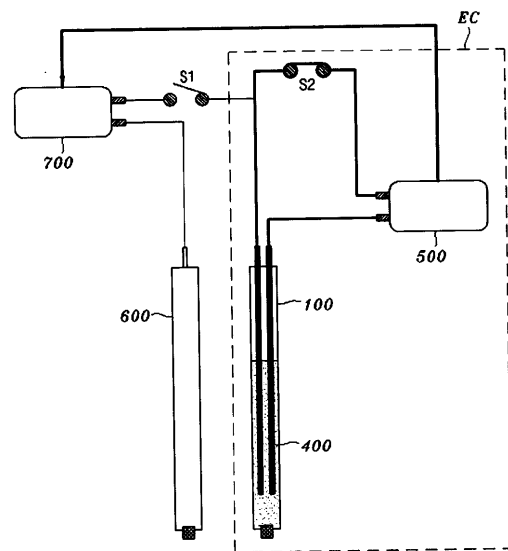
【図 2】



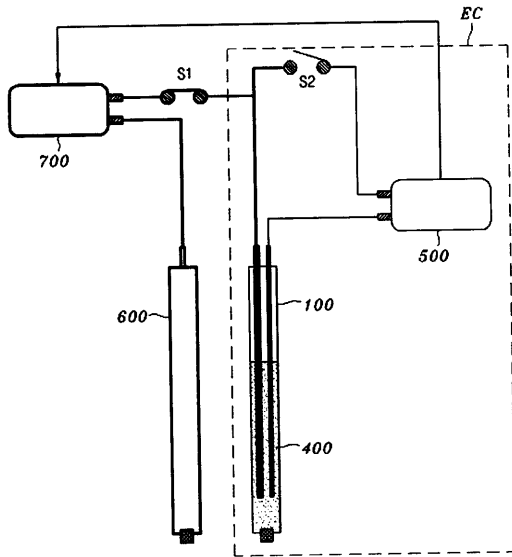
【図 3】



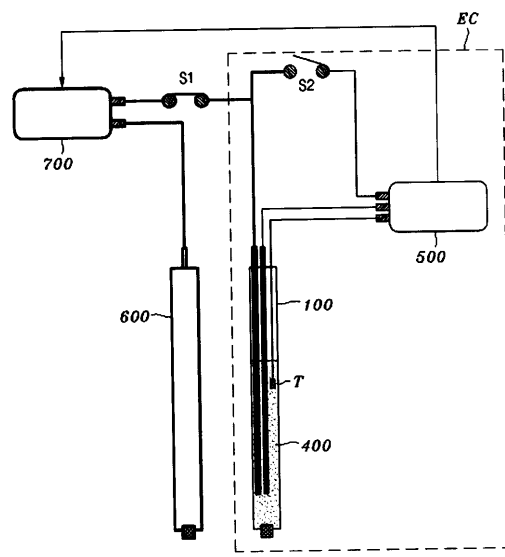
【図 4】



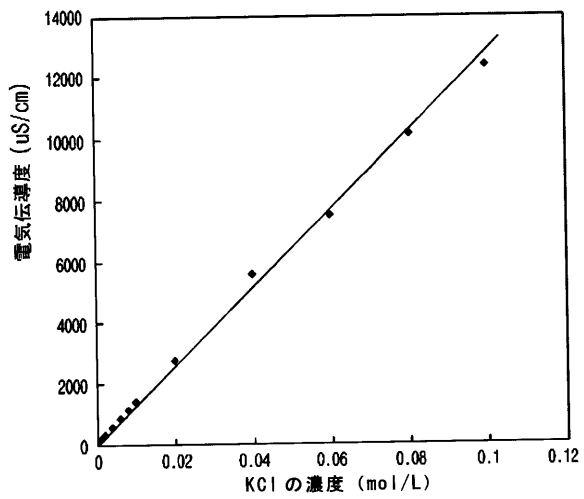
【図 5】



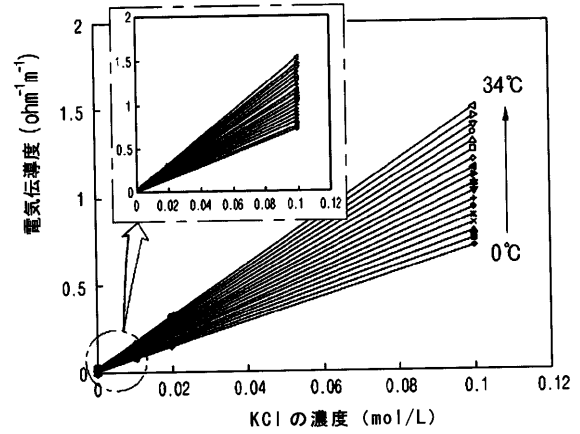
【図 6】



【図 7】



【図 8】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100142907

弁理士 本田 淳

(74)代理人 100149641

弁理士 池上 美穂

(72)発明者 ヨン ジェーウォン

大韓民国 305-755 テジョン ユソング オウンードン ハンビット アpartment  
ナンバー130-305

(72)発明者 チョ インーキュ

大韓民国 305-749 テジョン ユソング バンソクードン 622 バンソク マウル  
5 ダンジ アpartment ナンバー501-601

(72)発明者 キム ウォンーホ

大韓民国 305-739 テジョン ユソング クァンピョンドン テクノ バレー アパ  
artment ナンバー910-401

(72)発明者 ソン キュソク

大韓民国 305-509 テジョン ユソング クァンピョンドン クムソン ヤミジェ  
アpartment ナンバー803-901